

Preparatív eljárások a fluorapatit laboratóriumi előállítására

TÖRÖK LÁSZLÓ

Agrokémiai Kutató Intézet Izotop Laboratóriuma, Budapest

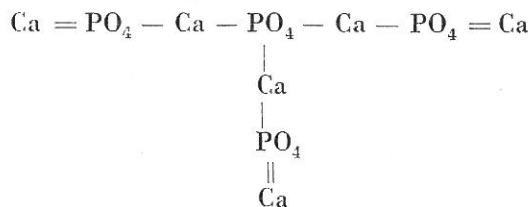
A nyersfoszfátok gyakorlati alkalmazhatóságának problémája az agrokémiai kutatás fontos kérdésévé vált, ezért ennek tanulmányozására a radioaktív indikációs módszert is fel akarjuk használni.

A növények foszforfelvételének vizsgálatában a jelölt hidroxil és fluorapatit ismeretes az irodalomból. A hidroxilapatitot kémiai úton, a fluorapatitot besugárzással aktiválják, atommáglyában vagy ciklotronban. Miután a természetes apatit besugárzással történő aktiválása a mi körülményeink között nem valósítható meg, azonkívül alkalmasabb is a vizsgálatokra a kémiai úton előállított jelölt apatit, ezért szükséges volt kísérleteket végezni a szintetikus apatit előállítására. Célunk volt olyan preparatív eljárást találni, amellyel közvetlenül foszforsavból kiindulva, a természetes fluorapatittal megegyező foszforleadó képességű kristályos apatitot nyerhetünk, amelynek 2%-os citromsavban oldható P_2O_5 tartalma az irodalmi adatok szerint [7] átlagos 2,7% citromsav oldhatóságot nem haladja meg.

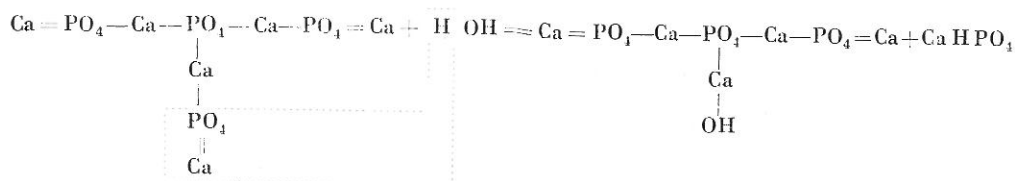
Az apatitok képződésének reakciói érdeklődésre tarthatnak számot a kalciumfoszfátok talajban történő átalakulása szempontjából is. Több kutatónak véleménye, nálunk Kreybig akadémikus megfigyelése, hogy a szuperfoszfáttal a talajba juttatott kalciumfoszfát részben apatittá alakul. Több tanulmány foglalkozik a kalciumfoszfátok képződésével, reakcióival [2, 4, 5, 9] abból a célból, hogy a talajba vitt foszfátok növényetáplálkozás szempontjából fontos átalakulásait kiderítse és a foszfortrágyák érvényesülését tanulmányozza. Ezekből a tanulmányokból megállapítható, hogy nemcsak hidroxilapatit, hanem fluorapatit is képződhet vizes oldatokból, PO_4^{---} vagy HPO_4^{--} , Ca^{++} és F^- ion jelenlétében.

A vizes oldatban képződő apatitok reakcióival az utóbbi időben Kurmies [2] foglalkozott részletesen. Kurmies dolgozatában konkrét eljárást közöl a vizes oldatból kicsapható apatit előállítására. Ezért az alább ismertetett Kurmies-féle preparatív eljárás kipróbálása kizárólag azt a célt szolgálta, hogy megvizsgáljam, az így nyert termék a természetes apatittal megegyező tulajdonságokkal rendelkezik-e és az eljárás alkalmas-e jelölt apatit előállítására.

Kurmies vizsgálatai szerint a trikalciumfoszfátot kettős molekuláknak kell tekintenünk $Ca_3(PO_4)_2$ bruttó formulával egyszerűen felírva:

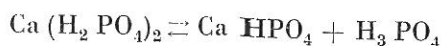


Ezzel a formulával a trikálciumfoszfát hidrolízise hidroxilapatittá könnyen felírható:

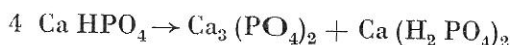
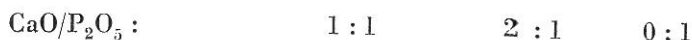


amely folyamatban tehát egyrészt hidroxilapatit, másrészt dikalciumfoszfát keletkezik.

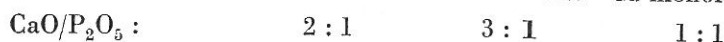
A kalciumfoszfátok specifikus tulajdonsága a diszproporcionálódás, egy magasabb és egy alacsonyabb $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ arányú foszfáttá alakulás, amit a következőképpen lehet felírni:



Ca-monofoszfát Ca-difoszfát



Ca-difoszfát Ca-trifoszfát Ca-monofoszfát

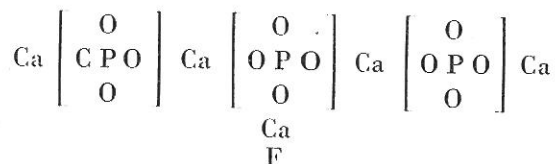


A kísérleti adatok szerint a monokalciumfoszfát csak koncentráltabb oldatban mutatja bizonyos fokig ezt a viselkedést, hígításnál a folyamat visszafelé irányul.

A diszproporcionálódással magyarázható az a tény, hogy vízben nemcsak a trikálciumfoszfát, hanem a dikalciumfoszfát is hidroxilapatittá hidrolizálódik, nem közvetlenül, hanem a diszproporcionálódásból keletkező trikálciumfoszfáton át, az utóbbi hidrolízisének eredményeképpen. Helyes tehát az az általános vélemény, hogy minden kalciumfoszfát végső hidrolízises termékének a hidroxilapatitot kell tekintenünk.

A hidroxilapatit keletkezése pillanatában igen reakcióképes és fluor ion jelenlétében azonnal fluorapatittá alakul. A fluorapatit képződése vizes oldatokból, a hidroxilapatit képződéséhez hasonló folyamatokon át lehetséges, szekunder vagy tercier foszfátból, amit Kurmies kísérleteivel igazolt. Ha szekunder vagy tercier alkáli foszfát oldatához, amelyben fluor ion is van, kalcium ionokat juttatunk, pl. kalciumklorid oldat formájában, a kiváló termék fluorapatit.

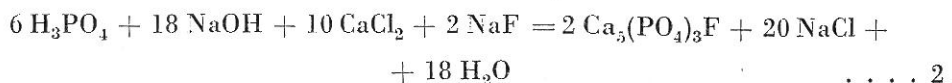
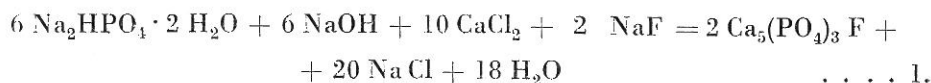
Kurmies a fluorapatit és izomér hidroxilapatit szerkezetét a kettős trikálciumfoszfát molekula szerkezetéből vezeti le, elektron formulája hasonló a trikálcium foszfátéhoz.



Vagyis a stöchiometriai alapformula $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ és nem $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ amint az igen gyakran szerepel az irodalomban.

Fluorapatit előállítása vizes oldatból Kurmies szerint

Két preparátumot készítettem ezzel az eljárással, az egyiket dinatriumfoszfátból, a másikat közvetlenül foszforsavból kiindulva:



Az egyenlet szerint ennél a reakciónál az apatit mellett más foszfát nem keletkezik.

A preparátum készítéséhez a kiindulási anyagokból a stöchiometriai egyenletnek megfelelő mennyiségeket mértem le: 0,06 mol. dinatriumfoszfátot feloldunk 100 ml deszt. vízben, hozzáadunk 50 ml deszt. vízben oldott 0,06 mol. nátriumhidroxidot és 100 ml deszt. vízben oldott 0,02 mol. nátriumfluorid oldatot. Az egyesített oldatokhoz állandó rázogatás közben 250 ml deszt. vízben oldott 0,1 mol. kristályvízmentes kalciumklorid oldatot csepegtetünk, lassú ütemben kb. 30–35 perc alatt. Az össztérfogat 500 ml.

A csapadék leülepedése után a csapadék felett levő tiszta oldatot leöntöttem, a csapadékot dekantálással többször átmostam, majd Büchner tölesérre vittem, ahol a mosást a teljes klórmentességig végeztem. A csapadék felett levő oldat alikvot részéből a foszfortartalmat meghatároztam. A kiváló csapadék kocsonyás, voluminos tömeg. A csapadékot 24 órán át 100 C°-on szárítottam, majd az erősen összezsugorodott darabkákat porítottam. Kitermelés 9,9 g, elméleti kitermelés 10,1 g.

A második preparátum teljesen hasonló módon készült avval a különbséggel, hogy közvetlenül foszforsavból indultam ki, figyelembe véve a felhasznált foszforsav koncentrációját. A reakcióban szereplő partnerek mennyiségei 0,06 mol. foszforsav, 0,18 mol. nátriumhidroxid, 0,02 mol. nátriumfluorid és 0,01 mol. kalciumklorid. Össztérfogat itt is 500 ml. A preparátum mindenben megegyezik a dinatriumhidrofoszfátból nyert termékkel. A preparátumok elemzési adatai az 1. táblázatban vannak összefoglalva, amelyben összehasonlításképpen, Kurmies hasonló körülmények között előállított fluorapatit preparátumának adatait is közlöm, amely jól egyezik a saját preparátum adataival.

1. táblázat

A vizes oldatból kicsapott apatit preparátumok elemzési adatai

Preparátum száma	CaO	P ₂ O ₅	F	CaO/P ₂ O ₅	2%-os citromsavban oldható P ₂ O ₅	A csapadék felett levő oldat P ₂ O ₅ tartalma mg
1	51,64	40,03	—	3,38/1	17,65	15,7
2	51,26	40,27	3,61	3,22/1	19,03	5,3
Kurmies preparátum	51,77	39,80	3,46	3,30/1	—	—
Elméleti értékek	55,58	42,25	3,77	3,33/1	—	—

Az összes foszforsavat Sarudi [6] szerint kénsavas feltárásból citrátos eljárással, a kalciumot sósavas feltárásból, a citromsavban oldható foszforsavat a

sabványban előírt módszer szerint ugyancsak citrátos eljárással határoztam meg. A csapadék felett levő oldat foszfortartalmát Perczel István kolorimetriás úton, a fluortartalmat Tárczy Jenő határozta meg. Gericke és Kurmies [8] szerint.

A preparátumok közönséges mikroszkóp alatt ($500\times$ -os nagyítással) semmiféle kristályszerkezetet nem mutatnak, kolloid aggregátumoknak látszanak. Igen kicsiny kolloidméretű szemcsékre mutat nagymértékű oldhatóságuk is. Híg sósavban könnyen feloldódnak, 2%-os citromsavban való oldhatóságuk pedig 17,6 illetve 19%, csaknem 10-szerese a természetes apatitnak. (Egy általam összehasonlításuképpen vizsgált kolafoszfát 2%-os citromsav oldhatósága kerekén 2%.)

Az elemzési adatokból láthatjuk, hogy a CaO és P_2O_5 tartalom az elméleti értéktől eléggé különbözik, a fluortartalom és $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ arány azonban az elméleti értéknek közelítőleg megfelel.

Miután a kémiai elemzés egymagában nem elegendő annak eldöntésére, hogy valóban apatittal van-e dolgunk, Sztróka Kálmán professzor volt szíves három preparátum röntgenfelvételét és annak értékelését elvégezni, amiért is e helyen hálás köszönetemet fejezem ki szíves segítségéért. A röntgenfelvételeket az 1. ábra mutatja. Az egyes számú felvétel egy grönlandi tiszta fluorapatit összehasonlítás céljából. A vizes oldatból kicsapott 2. számú fluorapatit preparátum röntgenképét a 3. felvételen láthatjuk. A Debey-Scherrer módszerrel készített röntgenfelvételtől megállapítható, hogy apatittal van dolgunk, a preparátum röntgenképe az összehasonlításul felvett természetes grönlandi fluorapatit képével jól egyezik. A 2. preparátum röntgenképére elsősorban az jellemző, hogy a legelmosódottabb, ami a kristályosodás tökéletlenségére mutat, megegyezően a mikroszkópikus megfigyeléssel és a megállapított nagy oldhatósággal.

Mivel a reakciós oldat foszfáttartalma csekély, a $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ arány eléggé megközelíti az elméleti értéket, a reakció lényegében a stöchiometriai egyenlet szerint folyik le, de amint a röntgenfelvétel értékeléséből megállapítható, mellékreakciókból származó trikálciumfoszfát és nátrium metafoszfát is van jelen, a termék túlnyomó része azonban fluorapatit. Kalciumfluoridot a röntgenképen megállapítani nem lehetett.

Rendkívül nagy oldhatósága miatt, a vizes oldatból képződött apatit nem alkalmas arra, hogy felhasználjuk a természetes apatit foszforleadó képességének vizsgálatában. Az apatit képződése vizes oldatokból egyúttal annak a feltevésnek helyességét is alátámasztja, amit Kreybig akadémikus is állít megfigyelései alapján, hogy a talajba vitt foszfátok pl. a szuperfoszfát kalciumfoszfátja is apatittá alakulhat. A foszfátokból a talajban ilyen módon képződött apatit foszforleadó képessége azonban jóval nagyobb mint a természetes apatité. A visszaalakult apatit tehát foszforleadó képesség szempontjából értékesebb mint a természetes apatit. Megvan azonban annak a lehetősége is, hogy öregedési folyamatokban a precipitátum kristályszerkezete tökéletesebbé válik és az oldhatóság ismét csökken, ez azonban valószínűleg igen hosszú idő múlva következik be.

Fluorapatit előállítása termikus úton

Miután a vizes oldatokból képződő apatit oldhatósága igen nagy, a további kísérleteket termikus úton végeztem, olyan apatit előállítására, amely kristályméretekben és így oldhatóságban is megegyezik a természetes apatitéval. Az apatit termikus előállítására több lehetőséget próbáltam meg. Itt is az volt a cél, hogy a preparatív eljárásnál közvetlenül foszforsavból induljak ki. Előzőleg azonban az irodalmi utalások alapján kísérletet végeztem annak megállapítására, hogy dikalcium és trikálcium foszfátból kiindulva megfelelő szintetikus termékhez jutunk-e?

Az apatit mesterséges előállítására H i n t z e [1] többek között az alábbi reakciókat említi meg:

1. Kristályos fluorapatit képződik trikálciumfoszfát és kalciumfluorid olvadékából. Ez a reakció 1000 C°-ot jóval meghaladó hőmérsékletet igényel.

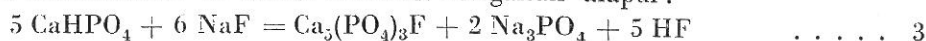
2. Klórapatit keletkezik trikálciumfoszfátból nagymennyiségű (1 : 50 arányú) konyhasó jelenlétében 1000 C°-on.

3. Fluorapatit képződik, ha egyrész szekunder kalciumfoszfátot három rész káliumfluoriddal és fölös mennyiségű káliumkloriddal 5—6 órán át vörös izzáson hevítünk.

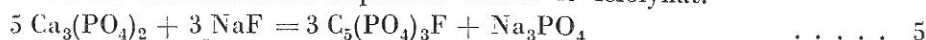
4. Kalciumklorid, foszforsav és nagy fölösleg káliumklorid 5—6 órán át vörös izzáson hevítve és lassan lehűtve klórapatit keletkezik.

Van irodalmi utalás [3] arra is, hogy a trikálciumfoszfát és kalciumfluorid stöchiometriai arányú keverékéből, 550 C°-on apatit képződik. Tapasztalatom szerint azonban a több órán át ilyen alacsony hőmérsékleten tartott trikálciumfoszfát és kalciumfluorid keverék változatlan maradt. A reakció lefolyásához alacsony hőmérsékleten valószínűleg magasabb nyomás szükséges.

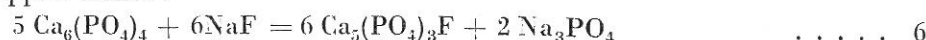
A kísérletekhez az alábbi reakciók szolgáltak alapul:



Vagy ez utóbbi kalciumfluorid képződése nélkül is lefolyhat.



Ha a trikálciumfoszfátot kettős molekulának tekintjük, a reakcióegyenlet a következőképpen alakul:



A reakcióban résztvevő kiindulási anyagokat nem a stöchiometriai egyenletnek megfelelően alkalmaztam, hanem a 3. alatt ismertetett irodalmi adat szerint, de káliumfluorid és káliumklorid helyett nátriumfluoridot illetve nátriumkloridot használtam.

Hátránya e reakciónak, hogy a fluorapatit mellett nátriumfoszfát is képződik, amely a termikus folyamatban részben pirofoszfáttá alakul. A mosóvíz úgy foszfát mint pirofoszfát reakciót is mutatott. A foszfátoktól csak igen hosszadalmas mosással lehet megszabadítani.

A termikus úton készült preparátumok készítésénél nehézséget okozott a megfelelő tégely megválasztása. Grafit-tégely csak oxigénmentes atmoszférában használható. Szilimanit tégely 2—3 olvasztás után tönkremegy, azonkívül a foszfát olvadék a tégely falát erősen megtámadja, összeolvad a tégely falával, ahonnan igen nehéz levélni és erősen szennyezi a preparátumot. Legalkalmasabbnak az 5 mm falvastagságú alumíniumoxid (múkorund) tégely bizonyult, amelynek faláról kihülés után könnyen leválasztható volt az olvadék.

Preparatív eljárások

4 g szekunder kalciumfoszfátot ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 12 g nátriumfluoridot, 40 g konyhasóval főzőpohárban alaposan összekeverünk. A keveréket 5 mm falvastagságú 100 ml űrtartalmú múkorund tégelybe visszük és 1000°-ra felfűthető kemencébe helyezzük és a hőmérsékletet fokozatosan 950 C°-ra emeljük, 4—5 órán át ezen a hőmérsékleten tartjuk, majd lassan lehűtjük. A kihűlt olvadékot 1 literes főzőpohárba visszük, először hideg, majd forró vízzel mossuk, míg a mosóvíz teljesen foszfát- illetve kloridmentes lesz. A kimosott terméket porcelántálban vízfürdőn szárazra pároljuk és szárítószekrényben 100 C°-on kiszárítjuk (3. számú preparátum).

A termék fehér por, amelyben szabadszemmel is látható apró tűalakú apatit kristályok. Mikroszkóp alatt jól felismerhetők az apatit hatszöges, vékony prizmás tűalakú kristályai, azonban a hosszas mosás ellenére is a termék szennyezettsége mikroszkóp alatt is megállapítható.

Ugyanevvel az eljárással apatit keletkezik trikálciumfoszfátból is (4. preparátum): 4 g trikálciumfoszfát, 12 g nátriumfluorid és 40 g nátriumklorid olvadékból. A preparátum hasonló tűalakú apró kristályokból áll, mint a dikalciumfoszfátból nyert termék. Kitermelés 3 g, elméleti kitermelés 3,25 g. A preparátumok elemzési adatai a 2. sz. táblázatban láthatók.

2. táblázat
Termikus úton készült preparátumok elemzési adatai

Preparátum száma	CaO	P ₂ O ₅	F	CaO/P ₂ O ₅	2%-os citromsavban oldható P ₂ O ₅ %
	o	o	o		
3	50,32	38,42	4,63	3,32/1	8,21
4	55,32	35,23	4,55	3,97/1	1,07
Elméleti értékek	55,58	42,25	3,77	3,33/1	—

Az elemzési adatok értékei és a preparátumok mikroszkópikus képe is mutatja, hogy a preparátumok szennyezettek. A 3. sz. preparátum magas citromsav oldhatósága valószínűleg a vizes mosással nehezen eltávolítható, adszorbtíve kötött könnyebben oldható foszfátokból származik.

A preparátumok közül a trikálciumfoszfátból készült 4. sz. preparátumnak van meg a röntgenképe (2-es felvétel). A röntgenkép szennyezésmentes tiszta apatitot mutat. Ez ellentétben van a kémiai elemzési adatokkal. Ennek oka azonban az, hogy a röntgenfelvétel és kémiai elemzés nem azonos mintán készült. Hosszadalmas dekantálással és forróvizes mosással a melléktermékek fajsúly különbözősége alapján, a röntgenfelvételre készült preparátumot sikerült a szennyezésektől megtisztítani. Ennek tulajdonítható az is, hogy a 4. sz. preparátum röntgenfelvételében kalciumfluorid jelenléte nem állapítható meg, bár a kémiai elemzés alapján talált magas fluor tartalomról erre lehet következtetni. Ez indokolja az alacsony foszfortartalmat is, mivel a lehetséges foszfátok P₂O₅-tartalma 40% felett van.

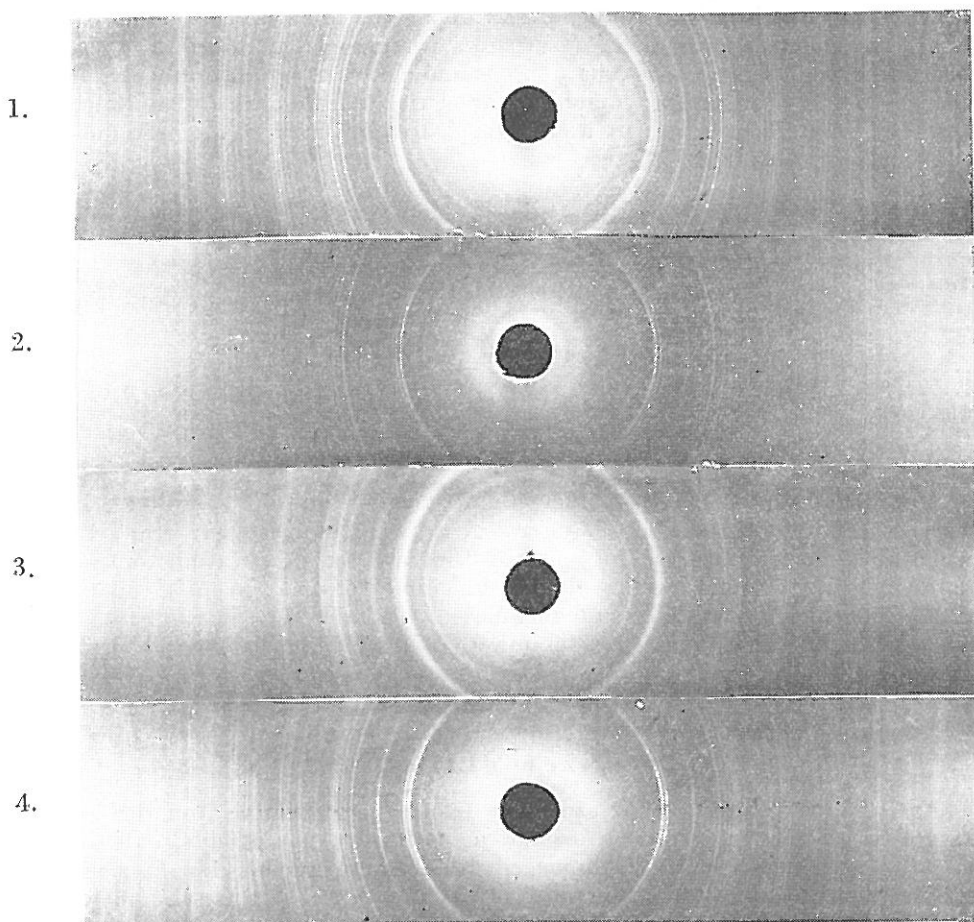
Hogy a hosszadalmas mosási műveleteket elkerüljük, olyan reakcióval próbálkoztam, amelynél vizes mosással el nem távolítható melléktermék nem keletkezik. Erre a stöchiometriai egyenlet alapján alkalmasnak látszott ha nátriumfluorid helyett kalciumfluoridot használunk, trikálciumfoszfát kiindulási anyag mellett.



A trikálciumfoszfát a kalciumfluoriddal 1000 C° alatti hőmérsékleten tapasztalatom szerint nem reagál, de várható volt az előbbi kísérletekből, hogy konyhasó olvadékban eredményes lesz a reakció.

A preparatív eljárás a következő (5. sz. preparátum): 5 g trikálciumfoszfátot, 0,45 g kalciumfluoridot és 50 g nátriumklorid keveréket műkorond tegelyben lassan 950 C°-ra hevítünk és 4—5 órán át ezen a hőmérsékleten tartjuk, majd a hőmérsékletet fokozatosan csökkentve kihűlni hagyjuk. A kihűlt olvadékot 1 literes főzőpohárba téve dekantálással kloridmentessé mossuk. A kimosott terméket porcelántálban vízfürdőn szárazra pároljuk és szárítószekrényben 100 C°-on megszárítjuk. Kitermelés 3,8 g, elméleti kitermelés 5,4 g.

A mosóvíz foszfát reakciót nem adott, a nátriumklorid gyorsan kimosható volt. A preparátum mikroszkópikus képe gyakorlatilag idegen anyagtól mentes csaknem tiszta fluorapatitot mutatott. Eltérőleg az előző termikus úton készült preparátumoktól, ezek az apatit kristályok inkább apró gömböded formájúak, sokkal kevesebb a hosszúkás tűalakú kristály. Az elemzési adatok a 3. táblázatban

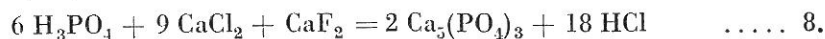


1. ábra

A 2. 4. és 6. sz. preparátumok röntgenfelvételei. 1: Grönland. 2: a 4. sz. preparátum. 3: a 2. sz. preparátum. 4: a 6. sz. preparátum.

láthatók. A kémiai elemzés adatai is azt mutatják, hogy az eddigieknél jóval rövidebb ideig tartó mosással, aránylag tiszta preparátumhoz jutottunk, amennyiben a talált értékek az elméletihez igen közel állanak. A citromsavban való oldhatóság igen alacsony.

Ezekután megpróbáltam közvetlenül foszforsavból kiindulni a 8-as egyenlet alapján úgy, hogy a foszforsavhoz a trikálciumfoszfát keletkezéséhez szükséges számított mennyiségű kalciumkloridot adtam.



A preparatív eljárás a következő (6. sz. preparátum): 2,94 g foszforsavat, 4,99 g porított kristályvízmentes kalciumkloriddal jól elkeverünk. Rövid állás után, miután a sósav fejlődése legyengült, elkeverjük 0,4 g kalciumfluoriddal és 50 g nátriumkloriddal. A keveréket műkorund téglában először 300–350 °C-ig hevítjük nyitott kemencében, hogy a sósav gőzök eltávozzanak, majd befedjük a kemencét és a hőmérsékletet lassan 950 °C-ra emeljük és 4–5 órán át ezen a hőmérsékleten tartjuk, majd lassan lehűtjük. Az olvadékot mint az előzőekben dekantálással kloridmentessé mossuk és szárítjuk. A kémiai elemzés adatai a 3. táblázatban láthatók. A mikroszkópikus kép hasonló a 4. sz. preparátumhoz és amint az elemzés adatai is mutatják, annál valamivel tisztább készítmény, mert a kalcium és foszfortartalom, valamint a kalcium és foszfor arány legjobban megközelelti az elméleti értéket.

3. táblázat
Termikus úton készült preparátumok elemzési adatai

Preparátum száma	CaO	P ₂ O ₅	F	CaO/P ₂ O ₅	2%-os citromsavban oldható P ₂ O ₅ %
	%				
5	54,91	40,91	—	3,39/1	0,9
6	55,25	41,67	—	3,35/1	1,1
Elmélet értékek	55,58	42,25	3,77	3,33/1	—

A kémiai elemzés és röntgenfelvétel itt azonos mintán készült. A kémiai elemzés és mikroszkópikus képtől eltérőleg, a röntgenfelvétel (1. ábra, 4. kép) nem mutat olyan nagy tisztaságú apatitot mint a 4. sz. preparátum röntgenképe (1. ábra 2. kép). A vonalelemzés alapján kalciumortofoszfát jelenléte állapítható meg. Kalciumfluorid a preparátumban nincsen. A szennyezettség azonban kismértékű gyakorlatilag tiszta apatitnak tekinthető és figyelembevéve hogy e tisztaságú készítmény eléréséhez igen rövid ideig tartó mosás elegendő volt, az eljárás alkalmas arra, hogy jelölt apatit készítésénél felhasználjuk.

Összefoglalás

Az izotopos vizsgálatokhoz szükséges jelölt apatit kémiai úton történő előállítására tanulmányozni kellett azokat a lehetőségeket, amelyek alkalmasak arra, hogy a természetes apatittal megegyező foszforleadó képességű szintetikus kristályos apatitot nyerjünk, lehetőleg olyan preparatív eljárással, amelynél a rádióaktív foszforsav, mint kiindulási anyag közvetlenül felhasználható.

Irodalmi adatok szerint szintetikus apatit úgy vizes oldatokból, mint termikus úton képződhet. Az előbbire nézve az újabb irodalomból Kurmies preparatív eljárása ismeretes, amely szerint a stöchiometriai egyenletnek megfelelő mennyiségű dinatriumfoszfátból vagy közvetlenül foszforsavból indulhatunk ki, amelyhez a trikalciumfoszfát képződéséhez szükséges számított mennyiségű nátriumhidroxidot és a stöchiometriai egyenletnek megfelelő mennyiségű nátriumfluoridot adjuk. Az egyesített oldatokból kalciumklorid oldat hozzásepegtetésével leválasztjuk a fluorapatitot.

Az így nyert preparátum röntgenfelvételéből kétségtelenül megállapítható, hogy apatittal van dolgunk, de a kristályosodás nem tökéletes, ami kiütözik abból is, hogy a mikroszkópikus képen kristályformák nem ismerhetők fel, kolloid aggregátumnak látszik. Ennek tulajdonítható 2%-os citromsavban való nagy

oldhatósága is, ami csaknem 10-szerese a természetes apatitnak. A preparátum a röntgenfelvétel szerint trikálciumfoszfát és nátriummetafoszfáttal szennyezett.

Rendkívül nagy oldhatósága miatt a vizes oldatból képződő apatit, nem megfelelő olyan vizsgálatok céljára, amelyben a természetes apatit gyakorlati alkalmazhatóságának problémáját akarjuk tanulmányozni.

A természetes apatittal megegyező tulajdonságú szintetikus termék előállítására a termikus úton képződő preparátum bizonyult alkalmasnak.

A természetes apatithoz hasonló, kis citromsav oldhatóságú kristályos apatit nyerhető 950 C°-on, egyrész dikalcium vagy trikálciumfoszfát, 3 rész nátriumfluorid és 10 rész nátriumklorid olvadékból. Hátránya az eljárásnak, hogy az ilyen módon készült preparátum a melléktermékekből származó anyagoktól erősen szennyezett és attól csak hosszadalmas vizes mosással és dekantálással tisztítható meg.

Gyakorlatilag tiszta apatit kristályok nyerhetők termikus úton 950 C°-on trikálciumfoszfát és kalciumfluorid stöchiometriai keverékéből, nagymennyiségű nátriumklorid olvadékban, vagy közvetlenül foszforsavból, a foszforsav, kalciumklorid és kalciumfluorid stöchiometriai arányú keverékéből, ugyancsak nátriumklorid olvadékban. Ez utóbbi eljárás alkalmas a jelölt apatit laboratóriumi előállítására.

Érkezett : 1955. augusztus 15.

Irodalom

- [1] Hintze, G.: Handbuch der Minerologie. W. Gruyer Berlin. 1933.
- [2] Kurmies, B.: Die Phosphorsäure, 13. 57. 1953.
- [3] Montel, G. & Chandron, G.: Compts Rendu 233. 318. 1951.
- [4] Rathje, W.: Z. Pflernähr. Düng. 28. 129. 1942.
- [5] Rathje, W.: Z. Pflernähr. Düng. 12. 121. 1939.
- [6] Sarudi, L.: Szervetlen mennyiségű analízis. II. Szerző kiadása. Szeged. 1948.
- [7] Sik, K.: Orsz. Mezőgazdasági Minőségvizsgáló Évkönyve, II. Mezőgazd. Kiadó. Budapest. 1952--53.
- [8] Schmitt, L.: Methodenbuch II. Die Untersuchung von Düngemittel. Neuman Verlag. Berlin. 1954.
- [9] Schoen, U., Barbier, G., & Henin, S.: Annales Agronomiques 5. 441. 1954.

ПРЕПАРАТИВНЫЕ МЕТОДЫ ЛАБОРАТОРНОГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФТОРАПАТИТА

Тёрёк Л.

Научно-Исследовательский Институт Агрохимии, Будапешт (Венгрия)

Резюме

Для того, чтобы изготовить меченный апатит для изотопных исследований нужно было изучить возможности подходящие для синтетического изготовления, кристаллического апатита, который по своим свойствам должен быть тождественен с естественным апатитом, таким препаративным способом, при котором можно радиоактивную фосфорную кислоту использовать непосредственно как исходный материал.

По литературным данным синтетический апатит может образовываться как из водных растворов, так и термическим путём, на первый способ образования, из литературных данных известен препаративный метод Курниес, по которому исходным материалом является динатрийфосфат или непосредственно фосфорная кислота, количество которых вычисляется по стехиометрическому уравнению, к этим веществам прибавляется определенное количество гидроксида натрия нужного для образования трикальциумфосфата и натрияфосфата, количество которого вычисляется по стехиометрическому уравнению. Из смеси растворов прибавляется раствор хлорида кальция по каплям с выделением фтор-apatита.

По рентгеновским снимкам полученного препарата можно видеть, что мы имеем дело с апатитом, кристаллизация которого прошла не совершенно, это видно из того, что под микроскопом кристаллические формы не заметны, а видны только агрегаты коллоидов. Этим объясняется большая растворимость препарата в 2% лимонной кислоте, которая в 10 раз больше, чем у естественного апатита. Препарат по рентгеновским снимкам загрязнен трикальциумфосфатом и натрием метафосфатом.

Из-за большой растворимости апатит полученный из водного раствора не подходит для таких исследований как изучение проблемы практического применения естественного апатита.

Апатит тождественный естественному можно получить термическим путем. Апатит, полученный при т. 950° из сплава содержащего 1 часть дикальциум или трикальциумфосфата, 3 части фтора натрия и 10 частей хлорида натрия, в незначительной степени растворим в лимонной кислоте, и близок по свойствам с естественным апатитом. Недостаток этого метода в том, что полученный таким методом препарат очень сильно загрязнен и требует тщательной отмывки водой. Практически кристаллический апатит можно получить термическим путем при т. 950° из смеси трикальциумфосфата и фтора кальция при стехеометрическом соотношении, в большом количестве сплава хлорида натрия или непосредственно из фосфорной кислоты, из смеси фосфорной кислоты хлорида кальция и фтористого кальция при стехеометрическом соотношении, так же в сплаве хлорида натрия. Этот последний метод является подходящим для лабораторного изготовления меченого апатита.

Méthodes pour la préparation de la fluorapatite au laboratoire

L. TÖRÖK

Laboratoire des Isotopes de l'Institut des Recherches Agronomiques, Budapest (Hongrie)

Resumé

Pour l'obtention par voie chimique de l'apatite marquée, employée dans les recherches isotopiques, il fallait d'abord étudier les moyens propres pour obtenir de l'apatite cristallisée synthétique ayant le même pouvoir de débiter de l'acide phosphorique que l'apatite naturelle et cela par un procédé permettant l'emploi direct de l'acide phosphorique radioactif comme matière première.

Selon les données de la littérature l'apatite synthétique peut se former soit dans des solutions aqueuses, soit par voie thermique. Pour la première voie l'on trouve dans la littérature récente la méthode de Kurnies, selon laquelle on emploie le phosphate disodique en quantité correspondant à l'équation stoechiométrique ou immédiatement l'acide phosphorique auquel on ajoute la quantité d'hydroxyde de sodium nécessaire pour la formation du phosphate tricalcique et du fluorure de sodium équivalent à l'équation stoechiométrique. Dans les solutions réunies on précipite la fluorapatite en ajoutant par gouttes une solution de chlorure de calcium.

L'image aux rayons X du produit ainsi obtenu permet d'établir indubitablement qu'on a bien affaire à de l'apatite, mais la cristallisation n'est pas complète, ce qui est aussi prouvé par le fait que dans l'image microscopique l'on ne peut pas reconnaître des formes cristallines, le produit obtenu a l'aspect d'un agrégat colloïdal. L'on peut en attribuer sa grande solubilité en de l'acide citrique à 2%, qui est presque dix fois plus élevée que celle de l'apatite naturelle. Comme le prouve l'image aux rayons X. La préparation est contaminée avec du phosphate tricalcique et du méta-phosphate de soude.

A cause de sa grande solubilité l'apatite préparée par voie humide n'est pas bonne pour les recherches ayant pour but l'étude du problème de l'emploi pratique de l'apatite naturelle.

Pour obtenir un produit synthétique ayant les mêmes propriétés que l'apatite naturelle c'est la méthode thermique qui s'est avérée comme utilisable.

L'on peut obtenir de l'apatite cristalline possédant une faible solubilité en acide citrique, comparable à celle de l'apatite naturelle, en faisant fondre à 950°C 1 part de phosphate dicalcique ou tricalcique avec 3 parts de fluorure de sodium et 10 parts de chlorure de sodium. Ce procédé possède le désavantage que la produit obtenu est fortement contaminé par des substances provenant des produits secondaires, dont on ne peut le débarrasser que par un lavage et des décantations fastidieuses.

L'on peut obtenir des cristaux d'apatite pratiquement purs par voie thermique à 950°C en partant d'un mélange stoechiométrique de phosphate tricalcique et de fluorure de calcium dans une grande quantité de chlorure de sodium fondu, ou immédiatement d'acide phosphorique, en employant un mélange d'acide phosphorique, de chlorure de calcium et de fluorure de calcium en proportions stoechiométriques, également en une fonte de chlorure de sodium. Ce dernier procédé peut servir pour la préparation de l'apatite marquée au laboratoire.